

TWO-PACK ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: JP59117572
Publication date: 1984-07-06
Inventor: DOI HIDEKI others: 02
Applicant: OKURA KOGYO KK
Classification:
- international: C09J3/12
- european:
Application number: JP19820226531 19821225
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP59117572

PURPOSE: To provide the titled composition having excellent adhesivity and heat resistance, composed of a liquid containing acrylic monomer, an organic peroxide and a gel stabilizer, and another liquid containing said monomer, a cure accelerator and a gel stabilizer, and containing a specific modified nitrile rubber.

CONSTITUTION: The titled composition is composed of (A) a liquid composed of an acrylic monomer and an organic peroxide and if necessary containing a gel stabilizer and (B) a liquid composed of an acrylic monomer and a cure accelerator and if necessary containing a gel stabilizer, and containing (C) a modified nitrile rubber containing (meth)acryl group introduced into the molecule through covalent bond and ionic bond and containing carboxyl group in the molecule, wherein a part of said carboxyl group forms a covalent bond by the addition codensation with (meth)acrylate containing isocyanate group and the remaining part thereof is neutralized with a bivalent metallic compound or an aliphatic polyamine in the presence of an acidic phosphoric acid ester containing (meth) acryl group.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

BEST AVAILABLE COPY

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—117572

⑪ Int. Cl.³
C 09 J 3/12
// C 08 F 299/00

識別記号

庁内整理番号
7102—4 J
8118—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月6日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 12 頁)

⑭ 二液型接着剤組成物

香川県仲多度郡多度津町若葉町
6—33

⑮ 特 願 昭57—226531

⑯ 発 明 者 松田 鎧明

⑰ 出 願 昭57(1982)12月25日

丸亀市津森町738の2

⑱ 発 明 者 土肥秀美

⑰ 出 願 人 大倉工業株式会社

香川県仲多度郡多度津町葛原56

丸亀市中津町1515番地

8の21

⑱ 代 理 人 弁理士 小川一美

⑱ 発 明 者 岡本孝則

明 細 書

1 発明の名称

二液型接着剤組成物

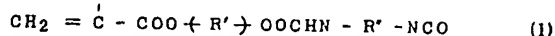
2 特許請求の範囲

1 アクリルモノマーと有機過酸化物及び必要に応じてゲル化安定剤を添加してなるⅠ液とアクリルモノマーと硬化促進剤及び必要に応じてゲル化安定剤を添加してなるⅡ液より構成され、少なくとも一方には変性ニトリルゴムを含有する二液型接着剤において、該変性ニトリルゴムは分子中にカルボキシル基を有しており、そのカルボキシル基の一部がイソシアネート基含有(メタ)アクリレート付加縮合されて共有結合を形成しており、残りのカルボキシル基が(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルの共存下に二価金属化合物または脂肪族ポリアミンで中和されている、分子中に共有結合及びイオン結合を介して(メタ)アクリル基が導入されている変性されたニトリルゴムであることを特徴とする二液

(1)

型接着性組成物。

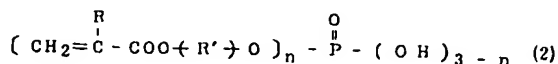
2' イソシアネート基含有(メタ)アクリレートが一般式(1)



(但し、Rは水素またはメチル基、R'は炭素数2～1.0'のアルキレン基、R'はジイソシアネート残基)

で表わされる化合物であり、その量がニトリルゴムのカルボキシル基1当量に対してイソシアネート基が0.05～0.2当量であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二液型接着剤組成物。

3 (メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルが一般式(2)



(但し、Rは水素又はメチル基、R'は炭素数2～1.0のアルキレン基、nは1または2)で表わされる化合物であり、その量がニトリルゴムの残りのカルボキシル基の数に対して

(2)

-P-OH基の数がほぼ等しい量であることを特徴とする特許請求の範囲第1または第2項記載の二液型接着剤組成物。

4. ゲル化安定剤が下記a), b), c)の1種または2種以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1, 2または3項記載の二液型接着剤組成物。

a) アルカリ金属、亜鉛及びニッケルから選ばれる金属の有機酸塩

b) 脂肪族アミンの有機酸塩

c) 分子内に1ヶ以上の重合性または/及び共重合性二重結合を有し、残存カルボキシル基が金属化合物、アンモニアまたはアミンで中和されているイオン含有不飽和ポリエステル。

3 発明の詳細な説明

本発明は優れた接着性能を有する構造用の新規な二液型接着剤組成物に関するものである。

二液型アクリル系接着剤の中で近年第二世代アクリルと呼ばれる二液型接着剤が紹介されるよ

(3)

合に比べて不十分であり、接着強度も満足すべきものとは云えない。

本発明者等は、第二世代アクリルについての上記の従来技術の欠点が解消された高性能の新規な二液型アクリル系接着剤を開発する目的で鋭意研究を進めた。即ち、本発明者等は成分の一つであるエラストマーにクロルスルホン基を有しないニトリルゴムを用い、かつ該ニトリルゴムの分子中に(メタ)アクリル基を導入すると、接着による硬化の際に確実にグラフトや一部架橋反応を起して優れた接着強度を発揮し、更に熱分解による脱塩素化反応も生じようがないため、耐熱性も良好になると考えた。そして分子中に(メタ)アクリル基を導入する方法としてはまずイオン結合による方法を考えた。

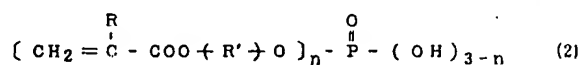
イオン結合を有するアクリル系接着剤としては本発明者等の発明による一液型の嫌気性接着剤があり(特公昭52-47492号, 同52-47766号公報), これはイオン結合の効果によつて優れた接着強度と油面接着性を有しているが、

(5)

うになつてきた。これは通常アクリルモノマー、エラストマー、有機過酸化物及び硬化促進剤の組み合わせから構成されており、使用されるエラストマーの種類により次の二種類に大別される。一つのタイプはエラストマーとしてクロルスルホン化ポリエチレンを使用しており、硬化の際にエラストマー側鎖にラジカルを生じ、これにアクリルモノマーがグラフト重合する機構を有するものであり、優れた接着性能を発揮する反面、エラストマーにクロルスルホン化ポリエチレンを使用しているために長期保存または高温加熱によつて塩素が脱離し、その作用で金属接着面が腐食されて接着強度の低下を招くという欠点がある。このためエポキシ系化合物を脱塩素吸収剤として添加し安定化を図っているが、十分な効果を発揮しているとは云えない。もう一つのタイプとして、ニトリルゴム等のジエン系エラストマーを使用した第二世代アクリルも知られているが硬化過程でのジエン系エラストマーとアクリルモノマーとの化学結合はクロルスルホン化ポリエチレンを使用した場

(4)

硬化物に可撓性が欠けるため嵌合部以外の構造用の接着剤としては不適であつた。そこで本発明者等は可撓性が良好で分子中にカルボキシル基を含有するニトリルゴムに着目し、このカルボキシル基を分子中に(メタ)アクリル基と酸性基を有する化合物の共存下に金属化合物やアミンで中和することにより、イオン結合を介して目的とする(メタ)アクリル基が導入されたニトリルゴムを得て、これを用いて二液型アクリル系接着剤を調製したところ、優れた物性を示すことを見出した。特に、中和の際の共存化合物として次の一般式(2)



(但し、Rは水素またはメチル基、R'は炭素数2~10のアルキレン基、nは1または2)

で表わされる(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルを用いた場合に接着強度が著しく優れていることを見出した。しかしながら、このタイプは従来のニトリルゴム系の第二世代アクリルと同様、長期の耐水性や耐候試験の結果、接着強度が

(6)

やや低下する傾向が見られ、使用目的によつては不満足であつた。そこでイオン結合を介してだけでなく更に共有結合を介しても(メタ)アクリル基を導入することを検討した。共有結合により(メタ)アクリル基を導入する方法については種々検討の結果、本発明者等は前記カルボキシル基含有ニトリルゴムのカルボキシル基とイソシアネート基含有(メタ)アクリレートのイソシアネート基とを付加縮合させることによりアミド結合を介してニトリルゴム中に(メタ)アクリル基を導入することに成功した。このようにして得られたイオン結合と共有結合の両者を介して(メタ)アクリル基が導入されている変性されたニトリルゴムを用いて二液型アクリル系接着剤を調製し物性を測定した結果、従来技術の欠点だけでなく、前述の耐水性、耐候性の欠点も解消されており、従来の第二世代アクリルと比較して更に優れた接着強度と油面接着性を有している新規な二液型アクリル系接着剤が得られることを見出して本発明に至つたのである。これはイオン結合を介してのグラ

(7)

だけで本発明のようにイオン結合によりニトリルゴムの分子中に導入された例は見られず、本発明のような著しい効果は発現しない。

以下、本発明の組成上の特徴及びその効果について詳述する。

即ち、本発明はアクリルモノマーと有機過酸化物及び必要に応じてゲル化安定剤を添加してなるⅠ液と、アクリルモノマーと硬化促進剤及び必要に応じてゲル化安定剤を添加してなるⅡ液より構成され、少なくとも一方には変性ニトリルゴムを含有する二液型接着剤において、該変性ニトリルゴムは分子中にカルボキシル基を有するニトリルゴムのカルボキシル基の一部がイソシアネート基含有(メタ)アクリレートと付加縮合されて共有結合を形成しており、残りのカルボキシル基が(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルの共存下に二価金属化合物または脂肪族ポリアミンで中和されている分子中に共有結合及びイオン結合を介して(メタ)アクリル基が導入されている変性されたニトリルゴムであることを特徴とする二液

(9)

フト重合に更に共有結合を介してのグラフト重合が起るため、前者による著しい接着強度の増大と油面接着性の付与効果が更に後者によつて強められ、前者の欠点であつた耐水性、耐候性の問題も解消されたと考えられる。

カルボキシル基含有ニトリルゴム中にイオン結合と共有結合の両者により(メタ)アクリル基を導入する場合にその順序は作業性の点からまず有結合によつて導入し、次いでイオン結合によつて導入するのが好ましく、またその割合は共有結合がカルボキシル基含有ニトリルゴム中のカルボキシル基の1当量に対して0.05~0.2当量になる割合が好ましい。

尚、(メタ)アクリル基を含有する酸性リン酸エステルを使用した例としては、本発明者等の発明になる特公昭47-29490号、同47-45726号公報の他にも多数知られており、第二世代アクリル系接着剤に使用した例(特昭昭54-141826号公報)も見られるが、これらは単に前記酸性リン酸エステルを組成物に添加した

(10)

型接着剤組成物に関するものである。

アクリルモノマーとしては例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸アルキルエステル類または同種のアクリル酸アルキルエステル類、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のヒドロキシアルキルメタクリレート類または同種のヒドロキシアルキルアクリレート類、多価アルコールのポリメタクリレートまたはポリアクリレート類、エポキシポリメタクリレートまたはポリアクリレート類及びポリエステルポリメタクリレートまたはポリアクリレート類、ウレタンポリメタアクリレートまたはポリアクリレート類等があげられ、これらは単独または二種以上の混合物として用いられる。使用量はⅠ液またはⅡ液中において40~90重量%が適当である。

特にアルキル基の炭素数が1~3のメタクリル

(11)

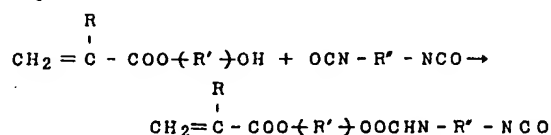
酸アルキルエステルとアルキル基の炭素数が2～4のヒドロキシアルキルメタクリレートの混合系が接着性能の点で良好であり、これに必要に応じて耐熱性、耐水性等を改善する目的で前記多官能メタクリレート類を適量添加するのが好ましい。

Ⅰ液中の必須成分である有機過酸化物としては、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、*p*-メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類及びメチルエチルケトンパーオキシド等のケトンパーオキシド類があげられ、特にヒドロパーオキシド類が好ましい。使用量はⅠ液中の0.5～2.0重量%好ましくは1～1.0重量%である。

Ⅱ液の必須成分である硬化促進剤としては、ジブチルチオ尿素、エチレンチオ尿素等のチオ尿素化合物、バナジルアセチルアセトネート、コバルトアセチルアセトネート等の金属キレート化合物、ナフテン酸マンガ、ナフテン酸コバルト等の金属石けん類のようにレドックス反応によつて有機過酸化物を分解することができる公知の化合物が

(1)

リレートとジイソシアネートとを等モルで付加反応させることにより次の化学反応式で示す如く20～100℃の範囲で容易に合成することができる。



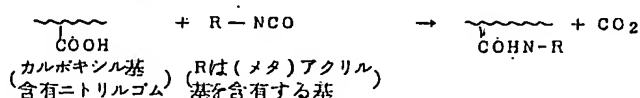
(但し、Rは水素またはメチル基、R'は炭素数が2～1.0のアルキレン基、R''はジイソシアネート残基)

このイソシアネート基含有(メタ)アクリレートの使用量はニトリルゴム中のカルボキシル1当量に対してイソシアネート基が0.05～0.2当量が好ましい。0.05当量未満では接着性能がやや低下する傾向があり、0.2当量を超えると組成によつては反応時にゲル化を起す場合がある。前記イソシアネート基含有(メタ)アクリレートの種類としては例えば2-ヒドロキシエチルメタクリレートとヘキサメチレンジイソシアネート、及び2-ヒドロキシプロピルメタクリレートと2, 4

(2)

使用される。これらは単独または二種以上の混合物として使用することもでき、使用量はⅡ液中の0.05～1.0重量%、好ましくは0.2～0.5重量%である。

分子中に共有結合及びイオン結合を介して(メタ)アクリル基が導入されている変性されたニトリルゴムは側鎖または／及び末端にカルボキシル基を含有するニトリルゴムを原料として次のような方法によつて製造できることを見出した。即ち先ず該ニトリルゴムを前記アクリルモノマーに溶解し、これにイソシアネート基含有(メタ)アクリレートを所定量加えて30～100℃の範囲で充分に攪拌を行うことによりニトリルゴムの側鎖または／及び末端に共有結合を介して(メタ)アクリル基が導入される。その反応は次の式に示す通りである。

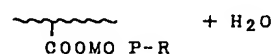
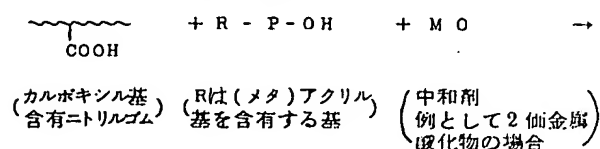


使用されるイソシアネート基含有(メタ)アクリレートは例えばヒドロキシアルキル(メタ)ア

(3)

トリレンジイソシアネートの等モル反応生成物等があげられる。但し、本発明はこれらに限定されるものではない。

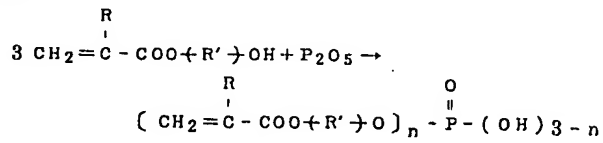
次に上記ニトリルゴムの残りのカルボキシル基を(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルの共存下、酸性基の総量に当量で2価以上の中和剤を添加して10～70℃の範囲で充分攪拌しながら中和することによりニトリルゴムの側鎖または／及び末端にイオン結合を介して(メタ)アクリル基を導入することができる。この中和反応は主として次の式の如く進行するものと考えられる。



(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルとしては例えば2-メタクリロイロキシエチルアジドホスフェート、2-アクリロイロキシエチルア

(4)

シッドホスフエート、2-メタクリロイロキシプロピルアシッドホスフエート、2-アクリロイロキシプロピルアシッドホスフエート等があげられ、1種または2種以上の混合物として使用される。これらは例えばヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと五酸化リンから次の化学反応式で示すように30~100℃で容易に合成することができる。



(但し、Rは水素またはメチル基、R'は炭素数2~10のアルキレン基、nは1または2)。

使用量は-P-OH基の総和がニトリルゴム中の残りのカルボキシル基の総和にほぼ等しい化学量論量であることが好ましい。化学量論量を超えて過剰になれば硬化速度がやや遅くなる傾向があり、また少なくなれば接着強度が悪くなる傾向がある。

中和剤としては、アルカリ土類または亜鉛族化合物

ト基含有(メタ)アクリレートと反応させただけで(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルの不在下に中和した場合や、単に(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルを添加しただけで中和しない場合には硬化の際にイオン結合を介してグラフト重合が進行しないため本発明のような優秀な接着性能は得られない。本発明に於ても、ニトリルゴム中のカルボキシル基間同士及び(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルの-P-OH基間同士の間にも一部にはイオン結合が生成してゐると考えられるが主たる結合は前述の式の通りであつて、硬化の際にグラフト重合が進行できる本発明の組成においてはこのような形のイオン結合含有化合物が共有していても接着剤の性能上からは何ら支障はない。

また、ニトリルゴムのカルボキシル基の一部をイソシアネート基含有(メタ)アクリレートと反応させない場合にはグラフト重合はイオン結合を介してだけで進行するため耐水性や耐候性がやや不満足であり、また接着強度も共有結合とイオン

ら選ばれる金属の酸化物、水酸化物や脂肪族ポリアミンが好適であり、例えば酸化マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン等があげられる。添加量は酸性基の総量に対して理論中和量の2~100%好ましくは40~100%に相当する量が好ましい。理論値を超えて添加した場合は過剰の中和剤により系に濁りが生じたり、塩基性になつて吸湿性が付与される場合があり外観上及び接着性能の点から好ましくない。また2%より少ない場合はイオン結合の量及びグラフト重合に関与する(メタ)アクリル基が不足して接着強度が不満足となる。このようにして得られる変性ニトリルゴムの使用量は1液または2液中の2~50重量%好ましくは5~30重量%である。尚、ニトリルゴムを本発明のように変性しない場合、例えば該ニトリルゴムのカルボキシル基の一部をイソシアネー

結合により(メタ)アクリル基が導入されている場合と比較すると劣つてゐる。

本発明の組成において、ゲル化安定剤を使用しない場合は長期保存安定性に欠けるため、必要に応じてゲル化安定剤を適量添加することが好ましい。本発明者等は先にニトリルゴムをエラストマーとする第2世代アクリルの保存安定性が乏しいことを指摘し、これらのゲル化安定剤として下記のa)、b)、c)。

- a) アルカリ金属、亜鉛及びニッケルから選ばれる金属の有機酸塩
- b) 脂肪族アミンの有機酸塩
- c) 分子中に1ヶ以上の重合性または/及び共重合性二重結合を有し残存カルボキシル基が金属化合物、アンモニアまたはアミンで中和されているイオン含有不飽和ポリエステル

の1種または2種以上の混合物を用いれば著しくゲル化安定性が向上すると共にc)については接着強度にも改善が見られることを見出し、すでに提案したが、本発明の組成においてもこれらが非

常に有効に作用することを見出した。従つて、本発明において必要に応じて添加されるゲル化安定剤としては通常のラジカル重合の禁止剤よりも本発明者等による前記 a), b), c) の1種または2種以上の混合物が好適である。特に酢酸、アクリル酸、メタクリル酸から選ばれる有機酸のアルカリ金属塩や脂肪族アミン塩及び残存カルボキシル基を有する不飽和ポリエステル、アルカリ金属塩や脂肪族アミン塩が好適である。該不飽和ポリエステルはグリコール類を開始剤とし、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレートのような二重結合含有グリシジル化合物と飽和または/及び不飽和の二塩基酸無水物から付加重合によつて得られるポリエステルが好ましい。これらのゲル化安定剤の添加は前記変性ニトリルゴムの調製時の前後いずれの時期でもよく、また添加量はⅠ液またはⅡ液中の0.01～1.0重量%好ましくは0.05～5重量%である。

以上の如くして得られる本発明の二液型アクリル系接着剤組成物は従来の組成にはない独特のグ

例

被着体に本発明の二液型接着剤組成物のⅠ液及びⅡ液のほぼ等量を別々に塗布して両者を重ね合わせてクリップで固定し、23℃、50%RHで24時間放置後の下記の強度を測定した。

1. 引張剪断強度: ASTM D1002-64に従つて測定した。被着体は1.6mm厚みの冷間圧延鋼板、ステンレス板及び2mm厚みのベークライト板を用いてラップ長さは12.5mmとした。
2. 衝撃強度: ASTM D950-54に従つて測定した。被着体はSS41一般構造用圧延鋼材を用いた。
3. 剝離強度: IS-4578に従つて測定した。被着体は0.5mm及び1.6mm厚みの冷間圧延鋼板を用いた。
4. 割裂強度: ASTM D1002-51に従つて測定した。被着体はSS41一般構造用圧延鋼材を用いた。

○ 油面接着性: 引張剪断用鋼板の両面に各種の油

例

ラフト樹脂を伴つて重合が進行し、接着するもので次のような優れた特徴を有するものであり斯業の発展に大きく貢献するものである。

- 1) 従来のニトリルゴムを使用している系と比較して接着強度が良好であり、特に剝離強度と割裂強度が著しく優れている。
- 2) 油面接着性が優れている。
- 3) クロルスルホン化ポリエチレンを使用している系と比較して耐熱性が良好である。
- 4) ゲル化安定剤を使用した場合は保存安定性が良好である。

本発明においては更に用途に応じて、表面硬化性を高めるための少量のバラフィンワックスや可塑剤、充填剤、増稠剤及び顔料等を添加することも可能である。

以下、本発明を実施例、比較例及び参考例によつて更に具体的に説明する。

尚、接着強度の測定及び各種の試験は以下のように行なつた。

○ 接着強度の測定

例

を1～2g/m²で塗布した後に接着し、23℃、50%RHで24時間放置後引張剪断強度を測定した。

○ 耐熱試験: 接着した後、23℃、50%RHで24時間放置後の引張剪断用鋼板を40、60、80℃の恒温槽に入れ、その温度下で引張剪断強度を測定した。

○ 加熱劣化試験: 接着後、23℃、50%RHで24時間放置後の引張剪断用鋼板を120℃及び150℃で250時間加熱劣化後の引張剪断強度を23℃で測定した。

○ 耐水性試験: 接着後23℃、50%RHで24時間放置後の引張剪断用鋼板を23℃及び80℃で水に浸漬し250時間後の引張剪断強度を23℃で測定した。

参考例1

例

イソシアネート基含有メタクリレート(A)の合成
攪拌棒、温度計、冷却管及び滴下ロートを備えた反応容器にヘキサメチレンジイソシアネート 168g (1モル) 及びハイドロキノンモノメチルエーテル 0.06g (全仕込み量に対して 200 ppm) を仕込み、攪拌下 80℃ で 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 156g (1.2モル) を 1 時間かけて滴下する。滴下後同温度で 15 時間攪拌を続けると NCO 価 398 (理論値 405) の淡黄色透明のイソシアネート基含有メタクリレート(A)が得られた。

参考例 2

イソシアネート基含有メタクリレート(B)の合成
参考例 1 と同じ装置を備えた反応容器に 2,4-トルイレンジイソシアネート 174g (1モル) 及びハイドロキノンモノメチルエーテル 0.07g (全仕込み量に対して 200 ppm) を仕込み、攪拌下 70℃ で 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 159g (1.1モル) を 15 時間かけて滴下する。滴下後同温度で 2 時間反応させると NCO

(2)

価 288 (理論値 316) の淡黄色透明の 2-アクリロイロキシプロピルアシッドホスフエート (混合リン酸エステル) が得られた。

参考例 5

不飽和ポリエステルのカリウム塩の合成

参考例 1 と同じ装置を備えた反応容器にエチレングリコール 62g (0.1モル)、無水マレイン酸 19.6g (0.2モル) 及びハイドロキノン 0.12g (全仕込み量に対して 0.05 重量%) を仕込み、70℃ で 30 分反応させた後に炭酸カリウム 35g (0.025モル) を添加する。次いで無水マレイン酸 78.5g (0.8モル) 及びアリルグリシエーテル 125.6g (1.1モル) を加えて、90℃ で 4 時間攪拌を続けて酸価が 0.9 の不飽和ポリエステルのカリウム塩を得た。

参考例 6

メタクリル酸のエチレンジアミン塩の合成

参考例 1 と同じ装置を備えた反応容器にメタク

(2)

リル酸 351 (理論値 370) の淡黄色透明のイソシアネート基含有メタクリレート(B)が得られた。

参考例 3

2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフエートの合成

攪拌棒、温度計及び冷却管を備えた反応容器に 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 390g (3モル) を仕込み、攪拌下室温で五酸化リン 142g (1モル) を 20 分かけて添加する。発熱が大きいので時々冷却しながら内温を 80℃ 以下に抑える。添加後 80℃ で 4 時間反応させると酸価 290 (理論値 316) の淡黄色透明の 2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフエート (混合リン酸エステル) が得られた。

参考例 4

2-アクリロイロキシプロピルアシッドホスフエートの合成

参考例 3 と同じ装置を備えた反応容器に 2-ヒドロキシプロピルアクリレート 390g (3モル) を仕込み、攪拌下室温で五酸化リン 142g (1

(2)

モル) を 30 分かけて添加する。添加後 80℃ で 4 時間反応させると酸価 288 (理論値 316) の淡黄色透明の 2-アクリロイロキシプロピルアシッドホスフエート (混合リン酸エステル) が得られた。

実施例 1, 比較例 1, 2, 3

参考例 1 と同じ装置を備えた反応容器にメチルメタクリレート 100g, カルボキシル基含有ニトリルゴム (日本ゼオン製, 商品名 "Nipol 1072", 酸価 406) を 30g (21.71×10^{-3} 当量) 及びパラフィンワックス 0.6g を仕込み、均一に溶解させた後参考例 1 で得られたイソシアネート基含有メタクリレート(A) 0.86g (21.7×10^{-3} 当量でこれは "Nipol 1072" のカルボキシル基 1 当量に対して 0.1 当量に相当する。) を加えて 50℃ で 2 時間攪拌を行うと炭酸ガスの発生を伴いながら反応は進行して 2270 cm^{-1} のイソシアネート基の吸収が消失した。このことからアミド結合を介してニトリルゴムの分子中にメタクリル

(2)

基が導入されたことが確認された。次いで 'Nipol 1072' の残りのカルボキシル基 (1.953×10^{-3} 当量) に対して -P-OH 基として 0.8 当量に相当する参考例 3 で得られた 2-メタクリロイロキシエチルアジッドホスフエート 30.2 g (1562×10^{-3} 当量), 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート及び参考例 5 で得られた不飽和ポリエステルのカリウム塩 4 g を加えた後に 'Nipol 1072' の残りのカルボキシル基と 2-メタクリロイロキシエチルアジッドホスフエートの -P-OH 基の和 (3.515×10^{-3} 当量) と当量のヘキサメチレンジアミン 20.4 g (3.515×10^{-3} 当量) を加えて 60℃ で 1 時間攪拌して中和し、接着剤ベース溶液を得た。続いて上記ベース溶液を 2 分し、一方にクメンハイドロパーオキサイド 3 g を加えて混合して I 液とし、他方にエチレンジオ尿素 0.6 g を加えて混合して II 液とし、接着を行ない接着強度を測定した。

比較として表 1 に示す如く 'Nipol 1072' の分子中にメタクリル基が導入されていないもの (

比較例 1), 'Nipol 1072' のカルボキシル基の一部を参考例 1 のイソシアネート基含有メタクリレート (A) と反応させただけで 2-メタクリロイロキシエチルアジッドホスフエートの不在下に中和したもの (比較例 2) 及び単に 2-メタクリロイロキシエチルアジッドホスフエートを添加しただけで中和しないもの (比較例 3) の 3 種類の二液型接着剤についても接着を行ない、接着強度を測定した。

以下余白

表 1 二液型接着剤の原料及び仕込み量 (g)

原 料	実施例 1		比較例 1		比較例 2		比較例 3	
	I 液	II 液	I 液	II 液	I 液	II 液	I 液	II 液
メチルメタクリレート	50	50	50	50	50	50	50	50
Nipol 1072	15	15	15	15	15	15	15	15
パラフィンワックス	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
参考例 1 のイソシアネート含有メタクリレート (A)	0.43	0.43	—	—	0.43	0.43	0.43	0.43
参考例 3 の 2-メタクリロイロキシエチルアジッドホスフエート	151	151	—	—	—	—	151	151
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	35	35	35	35	35	35	35	35
参考例 5 の不飽和ポリエステルのカリウム塩	2	2	2	2	2	2	2	2
ヘキサメチレンジアミン	102	102	—	—	0.57	0.57	—	—
クメンハイドロパーオキサイド	3	—	—	—	3	—	3	—
エチレンジオ尿素	—	0.6	—	—	—	0.6	—	0.6

表 2 引張剪断強度の測定結果

被着体	引張剪断強度 kg/cm^2		
	銅 板	ステンレス板	ペークライト板
実施例 1	265	254	73*
比較例 1	195	178	17
比較例 2	210	185	22
比較例 3	214	169	35

* は材質破壊を示す。

表 2 から明らかなように本発明の二液型接着剤は比較例と比べて全ての強度が優れていることが分る。

表 3 各種接着強度の測定結果

	衝撃強度	剝離強度	割裂強度
	$\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$	kg/inch	kg/inch
実施例 1	24	22	919
比較例 1	5	7	681
比較例 2	12	10	726
比較例 3	14	13	710

表3から明らかなように本発明の二液型接着剤は比較例と比べて全ての強度が優れており、特に衝撃強度と剝離強度が著しく優れていることが分る。

表4 油面接着性の結果

	引張剪断強度 kg/cm^2					
	切削油	ギヤオイル	防錆油	スピンドル油	シリコン油	グリース
実施例1	239	230	225	223	208	211
比較例1	177	164	181	159	140	135
比較例2	208	183	187	177	190	165
比較例3	185	180	193	166	157	170

表4から明らかなように本発明の二液型接着剤は優秀な油面接着性を示すことが分る。

表5 耐熱試験結果

	引張剪断強度 kg/cm^2		
	40℃	60℃	80℃
実施例1	180	109	75
比較例1	130	83	61
比較例2	151	96	70
比較例3	138	87	67

(31)

ホン化ポリエチレン含有第二世代アクリル系接着剤(比較例5)とニトリルゴム含有第二世代アクリル系接着剤(比較例6)についても接着を行ない、接着強度を測定した。

表5から明らかなように本発明の二液型接着剤は優れた耐熱性を有することが分る。

表6 耐水性試験結果

	引張剪断強度 kg/cm^2	
	23℃	80℃
実施例1	231	208
比較例1	162	141
比較例2	183	170
比較例3	167	134

表6から明らかなように本発明の二液型接着剤は優れた耐水性を有することが分る。

実施例2, 3, 4, 比較例4, 5, 6

実施例1と同様の操作で表7に示す原料及びそれらの仕込み割合で二液型接着剤を調製して接着し、接着強度を測定した(実施例2, 3, 4) 比較として「Nipol 1072」のカルボキシル基の一部を参考例2のイソシアネート基含有メタクリレート(B)と反応させた後にメタクリル酸を添加して中和したもの(比較例4)及び市販のクロルスル

(32)

以下余白

表 7 二液型接着剤の原料及び仕込み量(g)

原 料	実施例 2		実施例 3		実施例 4		比較例 4	
	5		6		7		8	
	I 液	II 液	I 液	II 液	I 液	II 液	I 液	II 液
メチルメタクリレート	45	45	45	45	50	50	50	50
「Nipol 1072」	13	13	15	15	17	17	17	17
パラフィンワックス	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
参考例1のイソシアネート基含有メタクリレート(A)	0.56	0.56	—	—	0.49	0.49	0.49	0.49
参考例2のイソシアネート基含有メタクリレート(B)	—	—	0.76	0.76	—	—	—	—
参考例3の2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート	1.39	1.39	—	—	1.93	1.93	—	—
参考例4の2-アクリロイロキシプロピルアシッドホスフェート	—	—	1.69	1.69	—	—	—	—
メタクリル酸	—	—	—	—	—	—	0.86	0.86
2-ヒドロキシプロピルメタクリレート	4.0	4.0	—	—	—	—	—	—
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	—	—	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
2, 2'-ビス(4-メタクリロキシジエチルキソフェニル)プロパン	—	3	—	2	—	5	—	5
参考例5の不飽和ポリエステルのカリウム塩	2	2	2	2	—	—	2	2
参考例6のメタクリル酸のエチレンジアミン塩	0.2	0.1	0.2	0.1	—	—	0.2	0.1
酸化マグネシウム	0.15	0.15	—	—	—	—	—	—
エチレンジアミン	—	—	—	—	0.31	0.31	0.31	0.31
ヘキサメチレンジアミン	—	—	1.01	1.01	—	—	—	—
クメンハイドロパーオキサイド	3.5	—	4	—	4	—	4	—
エチレンジオ尿素	—	—	—	—	—	0.6	—	0.6
テトラメチルチオ尿素	—	0.7	—	0.6	—	—	—	—

(34)

表 8 各種接着強度の測定結果

	引張剪断強度	衝撃強度	剝離強度	割裂強度
	銅板 kg/cm ²)	kg·cm/cm ²	kg/inch	kg/inch
実施例 2	265	21	22	885
実施例 3	262	23	20	849
実施例 4	271	23	21	890
比較例 4	242	18	9	720
比較例 5	273	30	11	598
比較例 6	188	17	15	657

比較例 5 : 市販クロルスルホン化ポリエチレン
含有第二世代アクリル系接着剤

比較例 6 : 市販ニトリルゴム含有第二世代ア
クリル系接着剤

表 8 から明らかなように本発明の二液型接着剤
は接着強度が優れており、特に剝離強度と割裂強
度が著しく優れていることが分る。

なお、実施例 2, 3, 4 の接着剤について 50℃
における保存安定性を検討したところ、ゲル化安
定剤を添加した実施例 2, 3 の接着剤については

(36)

I 液及び II 液とも 10 日以上安定であつたが、ゲ
ル化安定剤を添加しない実施例 4 の接着剤につい
ては I 液が 3 日、II 液が 8 日でゲル化を起した。

表 9 加熱劣化試験の結果

	加熱劣化後の引張剪断強度 kg/cm ²	
	120℃	150℃
実施例 2	310	308
実施例 3	341	345
実施例 4	307	317
比較例 4	305	298
比較例 5	155	128
比較例 6	219	236

表 9 から明らかなように本発明の二液型接着剤
は長時間加熱しても劣化がなく、むしろ常態下よ
りも強度が増加する傾向が見られる。一方、クロ
ルスルホン化ポリエチレンを含有する比較例 5 の
第二世代アクリル系接着剤は強度の低下が著しく、
接着部分が黒変していた。

(36)

手 続 補 正 書

昭和 58 年 7 月 28 日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示 特願昭 57-226531 号
2. 発明の名称 二液型接着剤組成物
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 香川県丸亀市中津町 1515 番地

名 称 大倉工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都杉並区和田一丁目 32 番 14 号

氏 名 (5994) 弁理士 小 川 一 美

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正の対象 明細書

7. 補正の内容

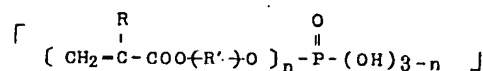
明細書中

- (1) 1 ~ 3 頁の特許請求の範囲を別紙のとおり補
正する。

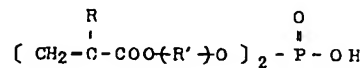
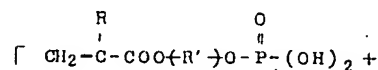
(1)

- (2) 9 頁 15 行の「カルボキシル基」の次に
「の一部」を挿入する。

- (3) 15 頁 10 行の化学式



を



」

と補正する。

- (4) 27 頁 7 行の冒頭の「リレート」と「及び」
との間に「70%」を挿入する。

(2)

2 特許請求の範囲

1 アクリルモノマーと有機過酸化物及び必要に応じてゲル化安定剤を添加してなるⅠ液とアクリルモノマーと硬化促進剤及び必要に応じてゲル化安定剤を添加してなるⅡ液より構成され、少なくとも一方には変性ニトリルゴムを含有する二液型接着剤において、該変性ニトリルゴムは分子中にカルボキシル基を有しており、そのカルボキシル基の一部がイソシアネート基含有(メタ)アクリレートと付加縮合されて共有結合を形成しており、残りのカルボキシル基の一部が(メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルとの共存下に二価金属化合物または脂肪族ポリアミンで中和されている、分子中に共有結合及びイオン結合を介して(メタ)アクリル基が導入されている変性されたニトリルゴムであることを特徴とする二液型接着剤組成物。

2 イソシアネート基含有(メタ)アクリレー

(3)

特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の二液型接着剤組成物。

4 ゲル化安定剤が下記 a), b), c) の1種または2種以上の混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1, 2または第3項記載の二液型接着剤組成物。

- a) アルカリ金属、亜鉛及びニッケルから選ばれる金属の有機酸塩
- b) 脂肪族アミンの有機酸塩
- c) 分子内に1ヶ以上の重合性または/及び共重合性二重結合を有し、残存カルボキシル基が金属化合物、アンモニアまたはアミンで中和されているイオン含有不飽和ポリエステル。

(5)

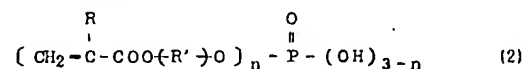
トが一般式(1)



(但し、Rは水素またはメチル基、R'は炭素数2～10のアルキレン基、R''はジイソシアネート残基)

で表わされる化合物であり、その量がニトリルゴムのカルボキシル基1当量に対してイソシアネート基が0.05～0.2当量であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の二液型接着剤組成物。

3 (メタ)アクリル基含有酸性リン酸エステルが一般式(2)



(但し、Rは水素又はメチル基、R'は炭素数2～10のアルキレン基、nは1または2)で表わされる化合物であり、その量がニトリルゴムの残りのカルボキシル基の数に対して-P-OH基の数がほぼ等しい量であることを

(4)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.